

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **62164049 A**

(43) Date of publication of application: 20 . 07 . 87

(51) Int. Cl.

**G03F 7/02**  
**B41N 1/14**

(21) Application number: **61005060**

(22) Date of filing: 16 . 01 . 86

(71) Applicant: **TOMOEGAWA PAPER CO LTD**

(72) Inventor: **AZUMA KENSAKU**  
**YANO HARUHIKO**  
**SAEKI SHUJI**

**(54) LITHOGRAPHING PLATE MATERIAL AND PLATE MAKING METHOD**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To enable easy plate making and to improve its printing characteristics by incorporating block isocyanate in a recording layer.

**CONSTITUTION:** The recording layer containing the block isocyanate and a polymer having active hydrogen atoms capable of reacting with the isocyanate is formed on the hydrophilic surface of a base plate, and a substance capable of converting light into heat is added

to at least either the base or the recording layer. It is imagewise exposed to high energy light to heat the recording layer through said substance and to form hydrophilic image parts, and then, the nonheated parts of the heat sensitive recording layer is washed and removed, thus permitting plate making to be easily executed only by a simple light irradiation means, such as means for irradiating laser beams, without requiring an expensive complicated plate making device, and its printing characteristics are improved.

**COPYRIGHT:** (C)1987,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-164049

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

G 03 F 7/02  
B 41 N 1/14

識別記号

1 0 2

庁内整理番号

7124-2H  
7529-2H

⑭ 公開 昭和62年(1987)7月20日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 平版印刷原版およびその製版方法

⑯ 特 願 昭61-5060

⑰ 出 願 昭61(1986)1月16日

⑱ 発 明 者 東 健 策 静岡市用宗巴町3番1号 株式会社巴川製紙所技術研究所内

⑲ 発 明 者 矢 野 晴 彦 静岡市用宗巴町3番1号 株式会社巴川製紙所技術研究所内

⑳ 発 明 者 佐 伯 周二 宇治市木幡北畠27の25

㉑ 出 願 人 株式会社 巴川製紙所 東京都中央区京橋1丁目5番15号

明 細 書

1. 発明の名称

平版印刷原版およびその製版方法

2. 特許請求の範囲

1 親水性表面を有する基体の表面に、ブロックイソシアネートおよびイソシアネートと反応することができる活性水素を有するポリマーとを含有する記録層を設け、かつ基体もしくは記録層の少なくとも何れか一方に光熱変換物質を含有せしめたことを特徴とする平版印刷原版。

2 親水性表面を有する基体の表面に、ブロックイソシアネートおよびイソシアネートと反応することができる活性水素を有するポリマーを含有する記録層を設け、かつ基体もしくは記録層の少なくとも何れか一方に光熱変換物質を含有せしめてなる平版印刷原版に高エネルギー光を画像状に照射し、光熱変換により記録層を加熱せしめて親油性の画像部を形成し、然るのち非加熱部の記録層を洗浄除去してなることを特徴とする平版印刷

原版の製版方法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は高エネルギー光を利用して製版することのできる新規な平版印刷原版及びそれを用いた簡便な製版方法に関する。

<従来の技術>

平版印刷版としては従来、感光剤を用いたPS版や酸化亜鉛を用いた電子写真マスター等が使われている。しかしこれらの印刷版や製版方法にはいくつかの欠点があった。

例えばPS版は感光性のため使用前の保存や取扱いに十分な注意を要し、又、製版においては原稿から直接印刷版にパターンを焼き付けることができず、中間にリスフィルムを用いる。このリスフィルムを処理する工程は煩雑であり、又、使用する薬品の中には公害性のあるものがあり、取扱い上問題を有するものであった。一方、電子写真方式はPS版と比べると製版は簡易であるが、電子写真製版機という高価な装置を必要としかならずし

も簡易な製版方式とはいえなかった。

#### < 発明が解決しようとする問題点 >

本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであり、製版の操作、工程が簡便な新規の平版印刷原版およびその製版方法を提供するものである。

#### < 問題点を解決するための手段 >

本発明は親水性表面を有する基体の表面に、ブロックイソシアネートおよびイソシアネートと反応することができる活性水素を有するポリマーとを含有する記録層を設け、かつ基体もしくは記録層の少なくとも何れか一方に光熱変換物質を含有せしめたことを特徴とする平版印刷原版を提供するものである。

また、該平版印刷原版に、高エネルギー光を画像状に照射し光熱変換により記録層を加熱せしめて親油性の画像部を形成し、然るのち非加熱部の感熱層を洗浄除去してなることを特徴とする平版印刷原版の製版方法を提供するものである。

本発明の最大の特徴は記録層の中にブロックイソシアネートを配合することにある。本発明でい

うブロックイソシアネートは以下に述べるようなイソシアネート化合物とブロック剤とを所定の配合比で反応容器中に入れ加熱することにより得ることができる。この場合、必要に応じて溶剤や反応促進のための触媒を使用することができる。

すなわち該イソシアネート化合物はエポキシ樹脂やポリエステル樹脂の硬化剤として公知の化合物が本発明に適用できる。例えば、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,8-オクタメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等のアルキレンジイソシアネート、3,3'-ジイソシアネートジプロピルエーテル、3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、トランスビニレンジイソシアネート等の不飽和イソシアネート、トルエンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、フェニルイソシアネート、4,4'-ビフェニルジイソシアネート等の芳香族イソシアネート、さらに末端にイソシアネートを持つブ

レポリマーが挙げられるが、これらの化合物に限定されるものではない。

一方上記のイソシアネートのブロック剤としてはフェノール系、アルコール系、活性メチレン系、メルカプタン系、酸アミド系、イミド系、アミン系、グアニジン系、イミダゾール系、尿素系、カルバミン酸塩系、イミン系、オキシム系、亜硫酸塩系等の化合物が使用可能である。

本発明でいうブロックイソシアネートを合成するのにとくに好適なブロック剤はフェノール系、アルコール系、アミン系、グアニジン系、イミダゾール系、尿素系化合物である。具体的にはフェノール系としてフェノール、クレゾール、キシレノール、p-エチルフェノール、o-イソプロピルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、チモール、p-ナフトール、p-ニトロフェノール、p-クロロフェノール等が、又、アルコール系としてはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、メチルセロソルブ、ブチルセ

ロソルブ、メチルカルビトール、ベンジルアルコール、フェニルセロソルブ、フルフリルアルコール、シクロヘキサノール等が、アミン系としてはジフェニルアミン、フェニルナフチルアミン、アニリン、カルバゾール等が、又、グアニジン系としてグアニジン、メチルグアニジン、1,3-ジメチルグアニジン、アセチルグアニジン、フェニルグアニジン、1,3-ジフェニルグアニジン、1,3-ジ-ortho-トリルグアニジン、1-ジメチル-3-メトキシフェニルグアニジン、1-ベンゾイル-3-フェニルグアニジン、ortho-トリルビグアニド、イミダゾール系としてイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、2,4-ジアミノ-6,12'-メチルイミダゾール(1')、エチル-s-トリアジン、尿素系として尿素、チオ尿素、エチレ

ン尿素、フェニル尿素等が挙げられる。

本発明においてブロックイソシアネートとともに感熱層を構成するポリマーとしては、ブロックイソシアネートから加熱時に発生するイソシアネートと反応して硬化することのできる活性水素を有するポリマーが使用される。イソシアネートは多くの官能基と反応するが、本発明では特に水酸基もしくはカルボン酸基の中の少なくとも一種類の官能基を有するポリマーを使用することが好ましい。水酸基含有ポリマーとしてはポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、エポキシポリオール等のポリウレタン樹脂用のポリオールプレポリマーが挙げられる。またカルボン酸基含有ポリマーとしてはイソブチレン-無水マレイン酸共重合体、アクリル酸共重合体、メタクリル酸共重合体等が挙げられる。その他エチレンイミン共重合体等のようにイミノ基やアミノ基を含有するポリマーも使用可能である。

本発明では前述のブロックイソシアネートの加

としてその中に配合しても本発明を実施することができる。

本発明の記録層には加熱部分のインキ受容性を高めるために、炭酸カルシウム、シリカ、水酸化アルミニウム等の無機顔料、架橋スチレン微粒子、尿素-ホルマリン樹脂微粒子、ベンゾグアナミン樹脂微粒子等の有機顔料、ステアリン酸アマイド、メチロールステアロアマイド、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、モンタン酸ワックス、高級アルコール等のワックス様物質を添加することができる。また記録層に感熱発色材料を添加しておくことと記録済みか否かが容易に判別できる。発色材料としてはロイコ染料とフェノール化合物、遷移金属塩とキレート剤などの従来から公知の材料が利用できる。

本発明における親水性表面を有する基体としては、不感脂化処理したアルミニウム板や亜鉛などの金属板、紙、樹脂含浸紙、プラスチックフィルム上に不感脂化処理した金属箔をラミネートしたもの、あるいはアルミニウム等の金属を蒸着した

熱時におけるイソシアネート解離を促進するために、またイソシアネートと活性水素含有ポリマーとの硬化反応を促進するために各種触媒を感熱層中に含有することができる。具体例としてトリエチルアミン、トリエチレンジアミン、オクトエ酸、ジブチルスズジ(2-エチルヘキソエート)、2-エチルヘキソエート鉛、硝酸ビスマス、チタン酸、2-エチルヘキシル、硝酸ビスマス、塩化第2スズ、塩化第2鉄、ナフテン酸亜鉛、三酸化アンチモン等が挙げられる。

本発明において使用される光熱変換物質は、高エネルギー光を吸収してその光エネルギーを熱に変換する働きを有するもので、各種着色顔料及び染料が用いられる。具体例としては、カーボンブラック、硫化カドミウム、硫黄、硫化亜鉛、スルホセレン化カドミウム、硫黄、モリブデン赤、ベンガラ、フタロシアニンブルー、クリスタルバイオレット、メチレンブルー、エリスロシン等が挙げられる。これらの光熱変換物質は記録層もしくは基体に配合する以外に記録層の上に光熱変換層

ものが用いられる。又、カオリクレアやシリカの如き親水性の微粉末をPVA、澱粉等親水性バインダーおよび該バインダーの架橋剤とともに紙やプラスチックフィルム上に塗布したものも使用可能である。

記録層は、ブロックイソシアネートの分散液または溶液と、活性水素含有ポリマー溶液、光熱変換物質および必要に応じて各種添加剤を混合して基体の親水性表面上にワイヤーバーなどで塗布し、比較的低温で乾燥して形成する。

上記の如くして製造された本発明の平版印刷原版は下記の製版工程を経てオフセット印刷等平版印刷の刷版として供される。

すなわち、まず本発明の平版印刷原版の表面に高エネルギー光を画像状に照射する。この場合の光源としては各種のレーザー光、キセノンフラッシュランプ、マグネシウムフラッシュランプ、ハロゲンランプ、赤外線ランプ等が使用できる。

レーザー光を照射する方法には、多くの方法が周知であるが、本発明では例えば原稿をレーザー

光で走査することによって原稿の濃淡を電気信号の大きさに変換し、この電気信号の大きさに対応して強度変調されたレーザー光を印刷原版上に照射することによりなされる。

フラッシュ光を照射する場合には、画像状に光透過性を持たせたパターンを印刷原版上に密着させ、パターン側からフラッシュ光を照射するという方法を行う。

上記のようにして光照射部として形成された画像部は、光熱変換物質の存在により光熱変換されて加熱され、その結果として画像部のブロックイソシアネートからイソシアネートが解離し、これが記録層に共存しているポリマーの水酸基もしくはカルボキシル基等の活性水素と反応しポリマーを硬化せしめ親油性となって平版印刷の際のインキ受理性を有するに至る。然るのち非加熱部すなわち未硬化の非画像部の記録層を水又は溶剤により洗浄除去し、親水性すなわちインキ非付着性の基体表面を露出せしめることにより製版が完了する。洗浄に使用される溶剤は非加熱部の記録層の

みを容易に溶解させるものであり、該記録層の塗料溶剤が適当である。具体的にはアルコール、アセトン、MEK、酢酸エチル、酢酸イソブチル、トルエンやそれらの混合溶剤が使用できる。また酸性水やアルカリ性水も使用可能である。

洗浄工程後、画像部の機械的強度や基体との接着力がやや不足する場合は、更に全面加熱して画像部の硬化を進めることができる。

#### <実施例>

次に実施例を示して本発明の平版印刷原版の作製について、及びこれを使った製版方法について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 合成例 1

攪拌器、温度計、冷却器を取り付けた三ッロフラスコに2-メチルイミダゾール125gと1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート125gを仕込み、反応温度を室温より75℃まで昇温した後、遊離イソシアネートが確認されなくなるまで反応を行い、ブロックイソシアネートを得た。

この原版の記録層上に波長4880Å、出力1Wのアルゴンレーザーを用い、主走査速度2m/秒、線密度15本/mmの条件にて記録を行った。その後、エクソールで洗浄してレーザー光の未照射部を除去した。

この印刷版を小型オフセット印刷機(リョービ2700型)にセットし通常の印刷条件で5000枚の印刷を行ったところ非画像部の地汚れがなく、画像部の脱落や版面の摩耗もなく、すぐれた鮮明性を有する印刷物が得られた。

#### 実施例 2

厚さ125μmのポリエステルフィルム上に0.1μmのアルミニウム蒸着層を設けた。このアルミニウム層上に下記処方の記録層塗料をワイヤーバーで塗工し、70℃の温風乾燥を行い塗布量3.0g/㎡の記録層を有する平版印刷原版を得た。

#### アクリルポリオール

(三井東圧化学製:オレスターQ164 30g  
固型分45%、溶剤トルエン/X10K-7/3)

合成例2において合成したブロックイソシア

#### 合成例 2

ブチルアジペート(平均分子量1000)100gにトルエンジイソシアネート35gを滴下しながら反応、両末端イソシアネートのプレポリマーを得た。このプレポリマーに2-メチルイミダゾール16gを加えて105℃で2時間加熱し、ブロックイソシアネートを得た。

#### 実施例 1

厚さ125μmのポリエステルフィルム上にアルミニウム蒸着を施した基体のアルミニウム蒸着面下記処方の記録層塗料をワイヤーバーで塗工し、70℃の温風乾燥により塗布量3.5g/㎡の記録層を有する平版印刷原版を得た。

#### イソブチレン-無水マレイン酸共重合体の

エクソール溶液(固型分20%) 100g

合成例1において合成したブロックイソシア

ネートのエクソール分散液 35g

(固型分30%)

カーボンブラックのエクソール分散液 2g

(固型分50%)

ネートのHEK溶液(固型分20%)	25g
カーボンブラックのトルエン分散液 (固型分50%)	1g
トルエン	10g
MIBK	15g

この印刷原版の記録層上にアルミニウム板を切り抜いたパターンを密着させ、パターン側より理想科学工業社製ゼノファックスFX-150を使用して、記録目盛T-10にてフラッシュ露光を行った。その後この原版をトリエン/MIBK=1/1の混合溶剤にて洗浄した。更にこの版を100℃の乾燥機で5分間加熱処理した。

この印刷版を実施例1と同様に印刷したところ同様の優れた結果を得ることができた。

<発明の効果>

本発明は上記の構成からなるので、従来の平版印刷版のように高価で煩雑な製版装置を要することなく、レーザー光の照射等単なる光照射手段のみで簡易に製版が可能となり、かつその印刷特性も優れたものであった。